

Claims

1. Complex method of silicon carbide single crystal including the following steps:
  - step for making silicon vaporization chamber and two chamber of a silicon carbide deposition chamber from graphite,
  - step for making connect two chamber so that gas can move,
  - step for keeping temperature of silicon vaporization chamber larger than the temperature which a silicon vaporizes beats,
  - step for keeping temperature of a silicon carbide deposition chamber in high temperature more than 100 degrees Celsius more at least than temperature of vaporization chamber,
  - step for vaporizing the silicon of vaporization chamber,
  - step for reacting carbon from graphite to form a silicon carbide on a graphite wall surface of a silicon carbide deposition chamber.
2. A synthesizer of silicon carbide single crystal comprising the following:
  - silicon vaporization chamber forming by graphite and two chamber of a silicon carbide deposition chamber,
  - two chambers which made connect so that gas could move,
  - silicon vaporization chamber kept larger than the temperature that a silicon vaporizes temperature wins
  - silicon carbide deposition chamber kept temperature more than 100 degrees Celsius more at least than temperature of vaporization chamber by high temperature wins,
  - input port which had taper emptied into a graphite wall of a silicon carbide deposition chamber,
  - cap of the taper and the graphite which it was ground, and was put together.

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>.

C 01 B 31/36//  
B 01 J 17/22  
H 01 L 21/36

⑥ 日本分類

15 N 11  
13(7) D 53  
99(5) A 02  
99(5) A 2

⑦ 日本国特許庁

# 特 許 公 報

⑧ 特許出願公告

昭51-8400

⑨ 公告 昭和51年(1976)3月16日

庁内整理番号 2121-41

発明の数 2

(全 4 頁)

1

## ④ 炭化けい素単結晶の合成方法

① 特 願 昭 46-31182

② 出 願 昭 46(1971)5月12日

公 開 昭 47-42500

③ 昭 47(1972)12月16日

④ 発 明 者 猪股吉三

千葉市稲毛海岸5の5の27の  
107

同 田中広吉

東京都目黒区東山2の16の2の  
103

⑤ 出 願 人 科学技術庁無機材質研究所

(出願人において実施許諾の用意がある。)

## ⑥ 特許請求の範囲

1 けい素気化室と炭化けい素析出室の2つの室を黒鉛により形成せしめ、気体が移動しうるように連通させ、けい素気化室の温度をけい素が気化する温度以上に保ち、かつ、炭化けい素析出室の温度を気化室の温度よりも少なくとも100℃以上高温度に保ち、気化室中のけい素を気化させ、黒鉛からの炭素と反応せしめて炭化けい素を炭化けい素析出室の黒鉛壁上に形成せしめることを特徴とする炭化けい素単結晶の合成方法。

2 けい素気化室と炭化けい素析出室の2つの室を黒鉛により形成せしめ、気体が移動しうるように連通させ、けい素気化室の温度をけい素が気化する温度以上に保ち、かつ、炭化けい素析出室の温度を気化室の温度よりも少なくとも100℃以上高温度に保ちうるようにし、かつ、炭化けい素析出室の黒鉛壁にテーバーをもった投入口を明け、このテーバーと磨り合せた黒鉛の蓋を設けたことを特徴とする炭化けい素単結晶の合成装置。

## 発明の詳細な説明

本発明は、黒鉛るつぽ中でけい素を加熱して、けい素気体と炭素とを反応せしめる炭化けい素単

2

結晶の合成方法に関する。

従来、炭化けい素は、研磨材、耐火材、発熱体などに利用されてきているが、最近、半導体的性質を利用して、トランジスター、サーミスター、整流器などの電子材料としての利用がおこなわれている。

炭化けい素は、高温に耐えるために、ダイオード等に利用すると従来品に比して、高温で使うことができ、その利用範囲は、著しく広範囲となる。しかしながら、この種のダイオードとして利用するためには、大型で、かつ、高純度の炭化けい素の結晶が要求される。

従来、炭化けい素単結晶の高純度で大型のものは、レリー法により合成されていた。この方法は通常、100mm径で、長さ150mm程度の黒鉛るつぽの内周に、高純度の炭化けい素原料、または高純度のシリコンと黒鉛を用い、化学量論比が炭化けい素とほぼ同じにした混合物を置き、るつぽの中央部附近を2500℃程度に加熱して反応昇華させ、5mm程度の径を有するa形の板状単結晶を得るものである。しかし、この方法は、るつぽ内のふん囲気が炭素に富んだものとなるため、生成した結晶は、微細な炭素粒を内包したものとなる。

25 この単結晶内の炭素粒は、結晶内に諸種の転移を生ぜしめ、電子工学素子としてP-N接合にした場合、この接合面を破壊し、その機能を失なわせしめ、また、電子移動度の低下をもたらす、このことが結晶の致命的な欠陥となる。

30 本発明の目的は、気化した炭素、けい素の逸散ならびに不純物の混入を防止した大型で、高純度の炭化けい素の単結晶の合成装置を提供するにある。

本発明は、上記の目的を達成するために、けい素気化室と炭化けい素析出室の2つの室で、かつ、気体が移動しうるように連結された室を黒鉛により形成せしめ、該2つの室のうち気化室の温度を

(2)

特公 昭51-8400

3

2,000℃以上に保ち、かつ、炭化けい素析出室の温度をけい素気化室の温度よりも少なくとも100℃以上高温に保ち、気化室中のけい素を気化させ、黒鉛からの炭素と反応させて炭化けい素を炭化けい素析出室の黒鉛壁に形成せしめることにより、炭化けい素の単結晶を合成するものである。

本発明の合成に用いるるつぼは、好ましくは、黒鉛棒を切削することにより製造することができるが、黒鉛の内張りにより製造することもできる。純度の高い炭化けい素をうるためには、不純物の少ない黒鉛素材を用いることが望ましい。特に、窒素系の不純物が少ないものが半導体用炭化けい素の製造のために望ましい。

黒鉛るつぼの蓋は、テーパーによる磨り合せの黒鉛の蓋に用いると良好であり、この場合、生成した炭化けい素が、このテーパーによる磨り合せ部分を塞栓し、気化気体の漏洩と外部空気の侵入を防止する。密栓は1,300℃以下であれば高温で行つても差し支えない。

この種の黒鉛るつぼは、たとえば2,500℃といたつた著しい高温のもとに於いても僅かに、気化が生じるにすぎない程度に安定でなければならない。通常、灰分20ppm以下の分光分析用黒鉛原子炉用黒鉛を用いる。この黒鉛るつぼは、隔離黒鉛板、狭い通路と放射しやへいとの組合せ等により、分離した2室とする。その一室は、けい素、炭素の気化室とし、けい素の気化温度以上好ましくは、2,200℃以上に加熱する。あまり高温に加熱すると、けい素の蒸気圧が高過ぎることとなるばかりか、黒鉛るつぼ自体も損傷を受ける。炭化けい素析出室は気化室よりも100℃以上、好ましくは200℃～400℃、特に好ましくは、300℃程度、高温に保つ。この両室は気体的に連通しているものであり、隔離黒鉛板2枚を間隙をもつて両室の間に置いてもいいし、孔をあけた黒鉛板を設けてもいい。また、途中で細い通路の穴をあけた黒鉛棒の両側に各室を設けてもいい。さらに、この仕切部の外側に放射しやへい、または、断熱部を設けて、両室間に温度差を与えるように形成せしめてもいい。これらの温度差、連通部の径および長さ、また、これに取りつける拡散抵抗および、るつぼ内のけい素、炭素以外のガスの圧力を調節することによつてシリコン蒸気の拡散量を制御することができる。

第1図は、本発明の炭化けい素単結晶の合成装

4

置の1例を示すものであり、黒鉛本体1の内部にけい素気化室6と炭化けい素析出室5とを設け、この間に2枚の隔壁板3を設け、この間隙は、けい素気体が連通しうるようにする。炭化けい素析出室の壁には、けい素投入口を設け、黒鉛製のテーパー磨り合せの蓋2を設けて密着しうるようにし、かつ、この蓋を蓋2のおさえ4にて、ねじ込みによりおさえるようにしたものである。

第2図は、同装置の他の一例であつて、黒鉛本体1'により、炭化けい素析出室7'を形成せしめ、テーパー磨り合せをなした黒鉛蓋3'を設けて密着しうるようにし、かつ、この蓋を蓋3'のおさえ6'にて、ねじ込みによりおさえるようにしたものである。

別に、けい素気化室8'を設けた黒鉛本体2'を設け、この両室の間を連通路4'にて連通し、かつ、この連通路の外側に、放射しやへい5'を設けたものである。

本発明の装置において、テーパー磨り合せの黒鉛製蓋を用い、この上をねじ込みでとめるように構成するならば、気化したけい素の蒸気圧が10Kg/cm<sup>2</sup>程度となつても、この部分に炭化けい素が析出して、封止することができ、るつぼとその蓋または他の接合物との接合部からの気化けい素の漏洩を防止しうるし、外部ふん囲気からの不純物の混入を防止しうる。

本発明に用いるけい素は、通常、99%以上の純度のものを用いるが、たとえば、炭化けい素として、99.99%程度の高純度のものを求めるのであれば、純度の高いけい素を用いる必要がある。場合によつては高純度の炭素を少量添加しても差し支えない。また、他の化合物、たとえばアルミニウム、リン等と共に処理することを望むのであれば、けい素以外の化合物を加えてもいい。

けい素気化室は約2,000℃以上、好ましくは2,300℃程度に加熱して炭化けい素析出室は、これ以上の温度に加熱する。このような高温加熱のためには、炭素質発熱体を用いて、電気的に加熱した炉の中に、上記の黒鉛るつぼを入れて加熱してもよいし、またインダクション炉に入れて加熱してもよい。好ましくは、るつぼのけい素気化室と炭化けい素析出室を別個の加熱源を用いて加熱することが望ましい。

このるつぼ内の各室は、酸素、窒素の不純物を

(3)

特公 昭51-8400

5

除去し、真空または、アルゴン、キセノン、ヘリウム等の不活性ガスふん囲気とすることが望ましい。したがって加熱前にけい素を投入し、不活性ガスふん囲気または真空としてから、上記の加熱をおこなう。これによつて、けい素はけい素気化室で気化し、炭化けい素析出室へ移動する。一方黒鉛の内壁炭素が気化し、気化したけい素と反応し、炭化けい素が生成する。この炭化けい素は黒鉛面に附着しやすいためにこの面で発達成長し、大型の単結晶を形成するに至る。冷却後、黒鉛る

つぼをこわして、この壁面に形成された単結晶の炭化けい素を取出す。  
本発明の方法によれば、炭素粒を内包しない大型の炭化けい素単結晶を容易に得ることができる。また、けい素気化室の温度を下げる事が可能で、したがって、気化物の純度を高めることができ、炭化けい素析出室では、充分に高い温度にあるので、反応が充分におこなわれて未反応の成分が内包されないばかりか結晶の成長も充分におこなう等の利点がある。

以下実施例を挙げて、本発明の具体的な態様を説明する。

#### 実施例 1

嵩密度1.80の緻密な高純度黒鉛を素材にして第1図に示した形状のるつぼを作成した。

けい素気化室に30gの高純度シリコンを投入して1,350℃まで $10^{-4}$  Torr 程度の真空下で全体をなるべく均一な温度になるように昇温し、この温度で炉内ふん囲気を1気圧のアルゴンに置換する。その後、さらに昇温し、シリコンの融点近傍をなるべく急速に昇温し、以後昇温しながらるつぼの上部の炭化けい素析出室と下部の熔融シリコン面との温度差を増大させて、その差を200℃程度にして炭化けい素析出室の中央部を2,400℃にする。この状態を6時間保つことにより炭素粒を内包しない径4mm程度の六角板状の高純度炭化けい素の単結晶を得た。また、この実施例には第1図のように蓋をテーバーにしてすり合せにし

6

てある。実験終了後、るつぼと蓋との間隙からシリコンの漏洩は認められなかつた。

#### 実施例 2

実施例1と同様の黒鉛質の素材を用い第2図に示したるつぼを加工した。基本的には実施例1と同様であるが、炭化けい素析出室とけい素気化室を別々のるつぼにした点異なる。両者は同じ材質のパイプで連結されており、接合部はテーバー加工されている。両るつぼの温度差を保つための手段として、このパイプの外側に放射しやへいをとりつけてある。

下部のるつぼにシリコン30gを投入し、実施例1と同様の昇温スケジュールで昇温し、炭化けい素析出室の中央部を2,500℃にし、シリコン熔融面との温度差を300℃にして、5時間保持した。これにより5mm径の実施例1と同様な炭化けい素の単結晶を得た。また、テーバー加工しすり合せ仕上げした各接合部からは実施例1と同様にシリコンの漏洩は認められなかつた。

以上のように本発明による炭化けい素単結晶は4mmないし5mm径であるが、これは炭化けい素単結晶としては大型のものである。さらに従来の方法では得られなかつた炭素粒を内包しない高純度なものを得ることができる。本発明の方法により得られた炭化けい素の単結晶は半導体的性質を利用した各種の電子工学素子としてのより高度の利用を可能とするものである。

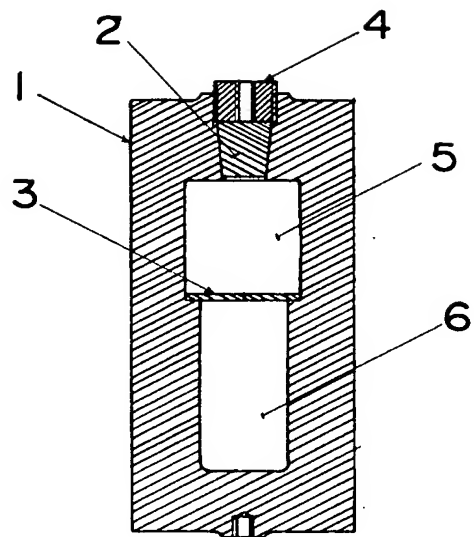
#### 図面の簡単な説明

第1図は実施例1に用いた装置の断面図である。1は黒鉛の円筒るつぼで炭化けい素析出室5とけい素気化室6を有する。2は黒鉛製の蓋、4はネジで、3は放射しやへいである。第2図は実施例2に用いた装置の断面図である。

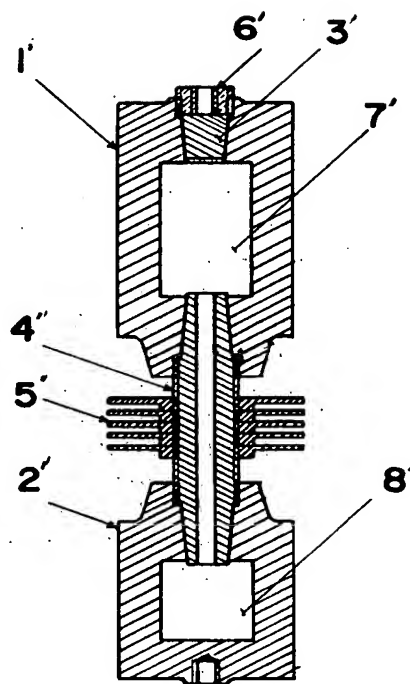
1'はるつぼで炭化けい素析出室7'をもつ。2'はるつぼでけい素気化室8'をもつ。4'は連結パイプ、3'は蓋であり、5'は放射しやへい、6'はネジである。

(4)

特公 昭51-8400



第1図



第2図